

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Pg 1 of 2

013281091

WPI Acc No: 2000-453026/200040

XRAM Acc No: C00-138182

Aqueous, two-component polyurethane coating material for various substrates contains, as binder, polyisocyanate in aqueous solution or dispersion of graft copolymer with elastomeric and thermoplastic polyol components

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BISKUP U; IRLE C; KOBUSCH K; PROBST J; KOBUSCH C

Number of Countries: 091 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19858732	A1	20000621	DE 1058732	A	19981218	200040 B
WO 200037521	A1	20000629	WO 99EP9522	A	19991206	200040
AU 200018628	A	20000712	AU 200018628	A	19991206	200048
EP 1141065	A1	20011010	EP 99962222	A	19991206	200167
			WO 99EP9522	A	19991206	

Priority Applications (No Type Date): DE 1058732 A 19981218

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19858732 A1 17 C09D-175/04

WO 200037521 A1 G C08G-018/62

Designated States (National): AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU 200018628 A C08G-018/62 Based on patent WO 200037521

EP 1141065 A1 G C08G-018/62 Based on patent WO 200037521

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19858732 A1

NOVELTY - The binder for a two-component polyurethane coating material comprises elastomeric and thermoplastic polyol components in the form of a graft copolymer in an aqueous solution and/or dispersion which also contains an emulsified or solubilized polyisocyanate component.

DETAILED DESCRIPTION - Two-component polyurethane coating materials in which the binder contains (a) a graft copolymer comprising at least two polyol components consisting of an elastic component (a1) covalently or adsorptively linked to a thermoplastic component (a2) and (b) a polyisocyanate component with a viscosity of 50-10,000 mPa.s comprising at least one polyisocyanate, in amounts equivalent to an NCO/OH ratio of (0.2:1)-(5:1). In this system, component (a) is in the form of an aqueous solution and/or dispersion of the graft copolymer, in which component (b) is also emulsified or solubilized. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of coating materials as described above.

USE - The use of two-component polyurethane coating materials as described is claimed. Applications include coating mineral building materials (plaster, concrete etc.), wood and timber products, metals, road surfaces, leather, textiles and especially plastic surfaces.

ADVANTAGE - Aqueous, two-component polyurethane coating materials in which the binder shows both elastomeric and thermoplastic properties, enabling the production of coatings with high impact strength, high resistance (to solvents and chemicals etc.) and excellent optical properties (gloss, clarity).

pp; 17 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: Components (a1) and (a2) are morphologically combined as a core-shell copolymer with



Pg 2 of 2

(a1) as the core and (a2) as the shell, or vice versa. The polyol component (a) comprises a polymer of olefinic monomers with hydroxyl, sulfonate and/or carboxylate groups and optionally sulfonic acid and/or carboxyl groups, in the form of a graft copolymer with an elastomer phase (a1) and a thermoplastic phase (a2). Phases (a1) and (a2) show, respectively, hydroxyl numbers of 8-264 and 16-264 mg KOH/g, acid numbers of 0-100 and 3-100 mg KOH/g (based on un-neutralized and neutralized acid groups), and glass transition temperatures of not more than 0degreesC and at least 0degreesC.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: Component (b) is a hydrophilized polyisocyanate, preferably hydrophilized with monofunctional polyethers based on ethylene oxide and/or monofunctional compounds with acid groups.

Title Terms: AQUEOUS; TWO; COMPONENT; POLYURETHANE; COATING; MATERIAL; VARIOUS; SUBSTRATE; CONTAIN; BIND; AQUEOUS; SOLUTION; DISPERSE; GRAFT; COPOLYMER; ELASTOMER; THERMOPLASTIC; COMPONENT

Derwent Class: A25; A82; G02

International Patent Class (Main): C08G-018/62; C09D-175/04

International Patent Class (Additional): C08G-018/08; C08G-018/28;

C08G-018/63; C09D-151/06

File Segment: CPI



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 58 732 A 1**

⑮ Int. Cl.⁷:
C 09 D 175/04
C 09 D 151/06
C 08 G 18/63

⑯ Aktenzeichen: 198 58 732.5
⑯ Anmeldetag: 18. 12. 1998
⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

DE 198 58 732 A 1

⑰ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑰ Erfinder:
Probst, Joachim, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Biskup, Ulrich, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Kobusch, Klaus, Dr., 40667 Meerbusch, DE; Irle, Christoph, Dr., 47800 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Wäßrige 2 K-PUR-Systeme mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und guten optischen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑯ Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.

DE 198 58 732 A 1

DE 198 58 732 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.

In der Oberflächen-Technologie spielen ökologische Fragen eine bedeutende Rolle. Ein besonders vordringliches Problem ist die Reduzierung der für Lacke und Beschichtungsstoffe verwendeten Mengen organischer Lösemittel.

Aus der EP-A 358 979 ist bekannt, daß bei Verwendung von ausgewählten Polyhydroxylverbindungen auf Vinylpolymerat-Basis als Reaktionspartner für organische Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme dadurch hergestellt werden können, daß man die Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen in der wäßrigen Polymerisatlösung bzw. -dispersion emulgiert. Die in der EP-A 0 358 979 beschriebenen Polyhydroxylverbindungen werden dabei vorzugsweise in organischer Lösung radikalisch polymerisiert und dann anschließend in die wäßrige Lösung eines Neutralisationsmittels - meist Ammoniak oder tertiäre Amine - überführt und wäßrig gelöst. Das organische Lösungsmittel kann dabei nach Bedarf im wäßrigen Milieu verbleiben oder destillativ entfernt werden.

Die auf diese Art hergestellten Polymerpolyole sind in ihrer Morphologie normalerweise einphasig, weisen also auch nach Vernetzung und Filmbildung mit geeigneten hydrophoben und/oder hydrophilisierten Polyisocyanaten entweder thermoplastische oder elastomere Eigenschaften auf. Zur Herstellung von Polyurethan-Filmen mit den Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers, das sowohl ausgezeichnete Zähigkeits-eigenschaften als auch ein hohes Festigkeitsniveau besitzt, ist ein einphasiger Aufbau eines solchen Polymerpolyols im allgemeinen nicht ausreichend.

Es hat sich gezeigt, daß erst zwei- oder mehrphasig aufgebaute Polymerpolyol-Systeme in Kombination mit geeigneten Polyisocyanaten zu Polyurethan-Beschichtungen mit hohem Zähigkeitsniveau insbesondere bei tiefen Temperaturen führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel, welche als Bindemittelkomponente a) ein Pfpolymerat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10.000 mPa · s enthalten, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des obengenannten Pfpolymerat darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyolkomponente, die aus mindestens zwei kovalent oder adsorptiv verknüpften Polyolphasen a1) als Elastomerbestandteil und a2) als Thermoplastbestandteil auf Vinylpolymerat-Basis besteht.

Hierbei kann sowohl der Elastomerbestandteil a1) als Pfpolymeratgrundlage dienen, auf die der Thermoplastbestandteil a2) radikalisch aufgepfpft worden ist, als auch der Thermoplastbestandteil a2) als Pfpolymeratgrundlage, auf die der Elastomerbestandteil a1) gepfpft wurde.

Bei Polyolbestandteil a1) handelt es sich um eine Elastomerkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Bei Komponente a1) handelt es sich um Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren, die vorzugsweise eine Hydroxylzahl von 8 bis 264, vorzugsweise 16 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50 mg KOH/g Festharz aufweisen. Die Elastomerkomponente a1) weist eine Glastemperatur (gemessen mit der DSC- bzw. der DMA-Methode) von höchstens 0°C, bevorzugt von höchstens -10°C auf.

Der Thermoplastbestandteil a2) ist ebenfalls eine Polyolkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Komponente a2) ist ebenfalls ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Hydroxylzahl von 16 bis 264, vorzugsweise 33 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50 mg KOH/g Festharz aufweisen. Die Thermoplastkomponente a2) weist eine Glastemperatur von mindestens 0°C, bevorzugt von mindestens +10°C auf.

Ganz besonders bevorzugt sind Elastomerkomponenten a1), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

- a1
- a) 0,4 - 7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;
- 55 a1
- b) 3,4 - 50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Acrylsäurehydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Methacrylsäurehydroxypropylester;
- a1
- c) 0 - 20 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte verleihendem Charakter;
- a1
- d) 70 - 96 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;
- a1
- e) 0 - 5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat;

wobei die Summe der Gew.-% von a1 a) bis a1 e) 100 ergibt und wobei die Glastemperatur unter -10°C liegt.

DE 198 58 732 A 1

Ganz besonders bevorzugt sind Thermoplastikkomponenten a2), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

a2

a) 0,6-7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;

a2

b) 6,8-50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Acrylsäurehydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylester und/oder Methacrylsäurehydroxypropylester;

a2

c) 30-80 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte verleihendem Charakter;

a2

d) 5-40 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;

a2

e) 0-5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,

wobei die Summe der Gew.-% von a2 a) bis a2 e) 100 ergibt und wobei die Glastemperatur über +10°C liegt.

Bevorzugt werden die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastikkomponente a2) in Gewichtsverhältnissen von 10 : 90 bis 60 : 40 (bezüglich Festharz) bepfropft.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittels, welches als Bindemittelkomponente a) ein Pfpfropolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10.000 mPa · s enthalten, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des obengenannten Pfpfropolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

Die Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisationskomponente a) erfolgt durch an sich bekannte Verfahren der radikalischen Polymerisation in organischer oder in wäßriger Phase. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polymerisate im Lüoptivverfahren durch die Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation im wäßrigen Milieu.

Zunächst wird entweder die Elastomerkomponente a1) bzw. die Thermoplastikkomponente a2) als Pfpfgrundlage hergestellt und anschließend die Thermoplastikkomponente a2) bzw. die Elastomerkomponente a1) radikalisch aufgepfropft.

Möglich sind kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisationsverfahren. Von den kontinuierlichen Verfahren sind das Batch- und das Zulaufverfahren zu nennen, wobei letzteres bevorzugt ist. Bei dem Zulaufverfahren wird Wasser allein oder mit einem Teil eines anionischen Emulgators, gegebenenfalls unter Beimischung eines nichtionischen Emulgators, sowie mit einem Teil der Monomermischung a1) bzw. a2) vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, die Polymerisation im Fall einer Monomervorlage radikalisch gestartet und das restliche Monomergemisch zusammen mit einem Initiatorgemisch und dem Emulgator im Verlauf von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden, zudosiert. Die so hergestellte Polymerisatdispersion fungiert hierbei als Pfpfgrundlage, auf die in einer zweiten Zulaufstufe (0,5 bis 10 Stunden) entweder die Thermoplastphase a2) oder die Elastomerphase a1) radikalisch aufgepfropft wird. Gegebenenfalls wird anschließend mit weiterem Initiator nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99% durchzuführen.

Hierbei wird ein Latex-System gebildet, welches im allgemeinen teilgepfropfte Latex-Systeme in Abmischung mit der 45 ursprünglichen, nicht bepfropften Pfpfgrundlage und nicht aufgepfropften Elastomerpartikeln a1) bzw. Thermoplastpartikeln a2) enthält. Im Idealfall haben die Teilchen dieses Latexsystems eine Kern-Schale-Morphologie.

Die bei der Polymerisation eingesetzten Emulgatoren sind anionischer und/oder nichtionischer Natur. Von den Emulgatoren mit anionischer Natur sind solche mit Carboxylatgruppen, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen einsetzbar. Bevorzugt sind Emulgatoren mit Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen. Die Emulgatoren können niedermolekular oder hochmolekular sein. Letztere werden z. B. in der DE-A 38 06 066 und DE-A 19 53 349 beschrieben.

Bevorzugt sind solche anionischen Emulgatoren, die mit Ammoniak oder Aminen neutralisiert worden sind. Besonders bevorzugt sind Emulgatoren, die aus langkettigen Alkoholen oder substituierten Phenolen sowie Ethylenoxidketten mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100 und abschließender Monoschweifelsäureestergruppe bzw. Phosphorsäuremono- und -diestergruppen aufgebaut sind. Als Neutralisationsmittel dient hierbei im allgemeinen Ammoniak. Sie können dem Emulsionsansatz einzeln oder in beliebigen Mischungen zugesetzt werden.

Als nichtionogene Emulgatoren, die meist in Kombination mit den obengenannten anionischen Emulgatoren eingesetzt werden können, eignen sich Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolderivaten bzw. Aminen mit Epoxiden wie z. B. Ethylenoxid. Beispiele dafür sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Carbonsäuren wie z. B. Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, den Carbonsäuren des Ricinusöls, Abietinsäure, mit längerkettigen Alkoholen wie Oleylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, mit Phenolderivaten wie z. B. substituierten Benzyl-, Phenylphenolen, Nonylphenol und mit längerkettigen Aminen wie z. B. Dodecylamin und Stearylamin. Bei den Umsetzungsprodukten mit Ethylenoxid handelt es sich um Oligo- bzw. Polyoxyäther mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100, vorzugsweise von 5 bis 50. Diese Emulgatoren werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung der Monomeren, zugegeben.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Colosemittel kommen sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Lösungsmittel in Betracht. Als solche kommen beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie

DE 198 58 732 A 1

Ethylacetat, Butylacetat, Etherester wie Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Methoxybutylacetat, Ether wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykether, Ether des Diglykols, Ether des Dipropylenglykols, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Trichlormonofluorethan, cyclische Amide wie N-Methylpyrrolidon oder N-Methylcaprolactam in Betracht.

5 Die durch Radikale initiierte Polymerisation kann durch wasserlösliche oder wasserunlösliche Initiatoren bzw. Initiatorsysteme ausgelöst werden, deren Halbwertszeiten des Radikalzerfalls bei Temperaturen von 10°C bis 100°C zwischen 0,01 und 400 min. liegen. Im allgemeinen erfolgt die Polymerisation in wässriger Emulsion im genannten Temperaturbereich, vorzugsweise zwischen 30 und 90°C, unter einem Druck von 103 bis 2×10^4 mbar, wobei sich die genaue Polymerisationstemperatur nach der Art des Initiators richtet. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 10 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, eingesetzt.

Geeignete Initiatoren sind z. B. wasserlösliche und -unlösliche Azoverbindungen wie Azoisobuttersäuredinitril oder 4,4'-Azo-bis-(4-cyanpentansäure) sowie anorganische und organische Peroxide wie z. B. Dibenzoylperoxid, t-Butylperpivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperbenzoat, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexyl- und Dibenzylperoxydicarbonat sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Die Peroxodisulfate und Wasserstoffsperoxide werden oft in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z. B. dem Natriumsalz der Formamidinsulfinsäure (Rongalit C), Ascorbinsäure oder Polyalkylenpolyaminen eingesetzt. Hiermit wird im allgemeinen eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationstemperatur erzielt.

Zur Regelung des Molekulargewichts der Polymeren können übliche Regler eingesetzt werden wie z. B. n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Di(Methyltrimethylolpropan)xanthogendisulfid und Thioglykol. Ebenso ist der Einsatz von allylischen Verbindungen wie z. B. dem Dimeren von α -Methylstyrol möglich. Sie werden in Mengen von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, zugegeben.

Nach beendeter Polymerisation werden die in wässriger Dispersion vorliegenden Polymerate gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel bis zu Neutralisationsgraden von 10 bis 150% (rechnerisch), vorzugsweise 30 bis 100%, versetzt. Hierzu werden als Neutralisationsmittel anorganische Basen, Ammoniak oder Amine zugesetzt. Als anorganische Basen können z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, als Amine neben Ammoniak Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin etc. eingesetzt werden. Die Neutralisationsmittel können sowohl im stöchiometrischen Unter- als auch Überschuß eingesetzt werden.

Insbesondere bei Verwendung eines stöchiometrischen Überschusses an Neutralisationsmittel ist jedoch darauf zu achten, daß durch den Polyelektrolytcharakter der Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann.

30 Eventuell zugesetzte Colösungsmittel können in der wässrigen Dispersion in Mengen bis zu ca. 20 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase, verbleiben. Die Colösemittel können aber auch nach Bedarf im Anschluß an die Polymerisation destillativ entfernt werden.

Die Polymerdispersionen a), die aus der Weichphase a1) und der Hartphase a2) bestehen, besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, und Viskositäten von 10 bis 100.000, vorzugsweise 10 bis 10.000 mPa · s bei 23°C und pH-Werte von 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9. Das Gewichtsverhältnis von Weichphase a1) zur Hartphase a2) liegt bevorzugt zwischen 10 : 90 bis 60 : 40 (a1 : a2).

Die mittleren Teilchenlängenmesser in der Dispersion (gemessen mittels Laserkorrelationsspektroskopie) liegen im allgemeinen zwischen 50 und 500 nm, bevorzugt von 80 bis 200 nm.

Bei der Polyisocyanatkomponente b) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Die Polyisocyanatkomponente b) weist bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 50 bis 1.000 mPa · s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Polyisocyanatkomponente b) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden (mittleren) NCO-Funktionalität und einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa · s.

45 Gegebenenfalls können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösungsmitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb der genannten Bereiche abzusenken. Die Menge derartiger Lösungsmittel wird so bemessen, daß in den letztendlich erhaltenen erfundungsgemäß Beschichtungsmitteln bis zu 20 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf die Menge an Wasser, vorliegt, wobei auch das gegebenenfalls in den Polymerisationsdispersionen oder -lösungen noch vorliegende Lösungsmittel mit in die Berechnung eingeht. Als Zusatzmittel für die Polyisocyanate geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise "Solvventnaphtha" oder auch Lösungsmittel der bereits oben beispielhaft genannten Art.

50 Als Komponente b) geeignete Polyisocyanate sind insbesondere die sogenannten "Lackpolyisocyanate" mit aromatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polyisocyanate, wie bereits ausgetragen, besonders bevorzugt sind.

55 Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate mit (teil)hydrophiliertem Charakter.

Sehr gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Iso-cyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis-(isocyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren.

Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfundungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Polyisocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-A 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N',N"-Tris-(6-isocyanato-hexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-PS 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten

DE 198 58 732 A 1

Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexanethylenediisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa · s und einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfundungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate, wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Triethylolpropan und anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d. h. die entsprechenden Isocyanatoisocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit werden.

Als besonders bevorzugte Vernetzerkomponente für die erfundungsgemäßen Bindemitteldispersionen können beliebige wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen zum Einsatz kommen.

Geeignet sind beispielsweise ionische modifizierte, z. B. Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Polyethereinheiten enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 510 438 und EP-A 548 669 genannten Art, Sulfonatgruppen enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 703 255 genannten Art oder Phosphat- bzw. Phosphonatgruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie in der WO 97/31960 beschrieben sind.

Bevorzugt finden als Vernetzerkomponenten für die erfundungsgemäßen Bindemitteldispersionen jedoch rein nichtionische, durch Umsetzung mit Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierte Polyisocyanate Verwendung. Solche Polyisocyanate sind beispielsweise aus den EP-A 206 059, EP-A 516 277, EP-B 540 985, EP-A 645 410, EP-A 680 983, der US-PS 5 200 489 oder der Deutschen Patentanmeldung 198 22 891.0 bekannt. Ebenfalls geeignete nichtionisch-hydrophile Polyisocyanate sind die in der EP-B 486 881 genannten, spezielle Emulgatoren aus Diisocyanaten und monofunktionellen Polyetheralkoholen enthaltende Polyisocyanatzubereitungen.

Besonders bevorzugte wasserdispergierbare Polyisocyanate sind die obengenannten, mit Hilfe von Polyethylenoxid-polyetheralkoholen hydrophil modifizierten Polyisocyanate mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind wasserdispergierbare Polyisocyanate der genannten Art mit Uretidion- und/oder Isocyanuratstruktur auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Die Polyisocyanatkomponente b) kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel wird die Polyisocyanatkomponente b) in der wäßrigen Dispersion der Polymerisate a) emulgiert, wobei das gelöste bzw. dispergierte Polymerisat gleichzeitig die Funktion eines Emulgators bzw. der Reaktivkomponente für das zugesetzte Polyisocyanat übernimmt.

Die Durchmischung kann durch einfaches Verrühren bei Raumtemperatur erfolgen. Die Menge der Polyisocyanatkomponente wird dabei so bemessen, daß ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente b) und die alkoholischen Hydroxylgruppen der Komponente a) von 0,2 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,5 : 1 bis 2 : 1, resultiert. Vor der Zugabe der Polyisocyanatkomponente b) können der Polymerisatkomponente a), d. h. der Dispersion bzw. Lösung der Polymerisate die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie einverlebt werden. Hierzu gehören beispielsweise Entschäumungsmittel, Verlauthilfsmittel, Pigmente, Dispergiermittel für die Pigmentverteilung und dgl.

Bei der Vernetzung der erfundungsgemäßen Polyolkomponenten mit den Polyisocyanaten erfolgt eine weitgehende Fixierung der Elastomer- und der Thermoplastphasen, wodurch eine zu weitgehende Durchmischung verhindert wird. Dies wird in den Beispielen anhand der getrennt detektierbaren Glastemperaturen demonstriert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel. Sie eignen sich für praktisch alle Einsatzgebiete, in denen lösemittelhaltige, lösemittelfreie oder andersartige wäßrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z. B. Beschichtung mineralischer Baustoff-Oberflächen wie Kalk- und/oder Zementgebundene Putze, Gips enthaltende Oberflächen, Faser-Zement-Baustoffe, Beton; Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Holzlasurplatten sowie Papier; Lackierung und Beschichtung metallischer Oberflächen; Beschichtung und Lackierung asphalt- und bitumenhaltiger Straßenbeläge; Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen; Beschichtung von Leder und Textilien; außerdem sind sie zur flächigen Verklebung diverser Werkstoffe geeignet, wobei gleichartige und unterschiedliche Werkstoffe miteinander verbunden werden.

Besonders bevorzugt ist die Beschichtung von Kunststoffoberflächen. Hier sind Beschichtungssysteme mit erhöhter Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen (bis -20°C) und gleichzeitig guter Lösungs- und Chemikalienresistenz gefragt. Hervorragend sind die optischen Eigenschaften (Glanz, Harze-Wert etc.) solcher Zweikomponentenbeschichtungen, wie in den Anwendungsbeispielen zu erkennen ist.

Die Härtung bzw. Vernetzung des Zweikomponenten-Systems kann nach Applikation auf dem jeweiligen Substrat bei Temperaturen von 5 bis 300°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 200°C, erfolgen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 198 58 732 A 1

Herstellung von Propolypolymerisaten (Thermoplastkomponente als Propoligrundlage) im Eintragsverfahren

Beispiele A und B

5 In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 1) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Röhren bei ca. 120 U/min auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 1 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III sehr schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs der Monomermischungen IV wird mit dem Zulauf der Monomermischungen VI begonnen; VI wird in 2 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend werden die Monomermischungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersio-nen filtriert und abgefüllt.

10 15 Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 198 58 732 A 1

Tabelle 1

	A	B	
I. Vorlage			5
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	500 g	700 g	10
II. Monomergemisch (Batchphase)			
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g	15
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g	
			20
III. Initiatorlösung (Batchphase)			
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	
entionisiertes Wasser	25 g	25 g	25
IV. Monomermisschung (Zulauf 1)			30
Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g	
Methacrylsäuremethylester	404 g	404 g	35
V. Initiatorlösung (Zulauf 1)			
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	40
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	45
VI. Monomermisschung (Zulauf 2)			
Acrylsäure	30 g	30 g	50
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g	
Methacrylsäuremethylester	6 g	6 g	
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g	55
			60
			65

A B

VII. Monomermischung (Zulauf 3)

5	Acrylsäure-2-hydroxyethylester	29,3 g	58,5 g
10	Acrylsäure-n-butylester	386,8 g	357,6 g
15	Acrylsäure	4,3 g	4,3 g

VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)

15	Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
20	Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
25	entionisiertes Wasser	580 g	580 g

IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)

25	Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
30	entionisiertes Wasser	10 g	10 g

X. Neutralisationslösung

35	Ammoniak (25 %ig)	22 g	27 g
40	entionisiertes Wasser	20 g	20 g

40	Feststoffgehalt (Gew.-%)	42,6	42,6
45	pH-Wert	7,0	7,0

45	Viskosität bei RT und D = 21,1 s ⁻¹ (mPa.s)	610	760
50	mittlerer Teilchendurchmesser (LKS) (nm)	140	169

50	Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,8	12,1
55	Leitfähigkeit (mS/cm)	5,84	5,84

55	Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) (°C)	-37/114,5	-29/113,5
60	Beispiele C und D		

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 2) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 120 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 2 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III sehr schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs der Monomermischungen IV wird mit dem Zulauf der Monomermischungen VI

DE 198 58 732 A 1

begonnen; VI wird in 2 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend werden die Monomermixschungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersio-
nen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisationsdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgelistet. 5

Tabelle 2

C D

I. Vorlage

Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	700 g	700 g

10

II. Monomergemisch (Batchphase)

Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g

20

25

III. Initiatorlösung (Batchphase)

Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	25 g	25 g

30

35

IV. Monomermisschung (Zulauf 1)

Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g
Methacrylsäuremethylester	399 g	404 g
Dimeres α -Methylstyrol (Regler)	5 g	-

40

V. Initiatorlösung (Zulauf 1)

Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	600 g	600 g

45

50

VI. Monomermisschung (Zulauf 2)

Acrylsäure	30 g	30 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g
Methacrylsäuremethylester	1 g	6 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g

55

60

65

C D

Dimeres α -Methylstyrol (Regler) 5 g

VII. Monomermischung (Zulauf 3)

10	Acrylsäure-2-hydroxyethylester	58,5 g	58,5 g
	Acrylsäure-n-butylester	353,3 g	357,6 g
	Acrylsäure	4,3 g	4,3 g
15	Dimeres α -Methylstyrol (Regler)	4,3 g	-

20 VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)

	Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
	Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
25	entionisiertes Wasser	580 g	580 g

30 IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)

	Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
	entionisiertes Wasser	10 g	10 g

35

X. Neutralisationslösung

40	Ammoniak (25 %ig)	27 g	-
	entionisiertes Wasser	20 g	30 g
	N-Dimethylaminoethanol	-	34 g

45

40	Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,7	42,1
50	pH-Wert	7,2	7,4
	Viskosität bei RT und		
	D = 42,2 s ⁻¹ (mPa.s)	420	800
55	mittlerer Teilchendurchmesser		
	(LKS) (nm)	113	119
60	Säurezahl (mg KOH/g Lff)	11,1	10,6

65

	C	D
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,94	6,62
Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) (°C)	-17,3/35,7	-

Herstellung von Ppropfpolymerisaten (Elastomerkomponente als Ppropfgrundlage) im Lüftopfverfahren

Beispiele E und G

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamen Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 3) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Röhren bei ca. 120 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 3 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiator-/Emulgatorlösungen V gestartet; sie werden gleichmäßig in 2 h zudosiert. Danach wird 30 min weitergerührt und anschließend die Monomermischungen VI und die Initiator-/Emulgatorlösungen VII in 4 h gleichmäßig zudosiert. Danach wird 30 min nachgerührt und dann mit der Initiatorlösung VIII nachaktiviert. Es wird anschließend 4 h nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit den Lösungen IX neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wässrigen Polymerdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

	E	F	G
I. Vorlage			
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
entionisiertes Wasser	700 g	700 g	700 g
II. Monomergemisch (Batchphase)			
Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	7,6 g	15,2 g	15,2 g
Acrylsäure-n-butylester	89,4 g	81,8 g	81,8 g
Acrylsäure	1,0 g	1,0 g	1,0 g
III. Initiatorlösung (Batchphase)			
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	25 g	25 g	25 g
IV. Monomermisschung (Zulauf 1)			
Methacrylsäure-2hydroxyethylester	25,2 g	50,3 g	50,3 g
Acrylsäure-n-butylester	293,9 g	268,8 g	268,8 g
Acrylsäure	3,3 g	3,3 g	3,3 g
V. Initiatorlösung (Zulauf 1)			
Ammoniumperoxodisulfat	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g	580 g
VI. Monomermisschung (Zulauf 2)			
Methacrylsäurehydroxypropylester	169 g	169 g	169 g
Methacrylsäuremethylester	500 g	500 g	500 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g	281 g

60

65

DE 198 58 732 A 1

	E	F	G	
Acrylsäure	30 g	30 g	30 g	5
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	3 g	10
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	600 g	15
VIII. Initiatorlösung (Nachaktivierung)				
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g	20
entionisiertes Wasser	10 g	10 g	10 g	
IX. Neutralisationslösung				25
Ammoniak (25 %ig)	24 g	24 g	-	
entionisiertes Wasser	20 g	20 g	30 g	30
N-Dimethylaminoethanol	-	-	31 g	
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,4	42,0	42,0	35
pH-Wert	7,5	7,7	7,7	
Viskosität bei RT und				40
D = 42,2 s ⁻¹ (mPa.s)	> 100	380	690	
mittlerer Teilchendurchmesser				45
(LKS) (nm)	98	99	98	
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,9	10,6	10,2	
Leitfähigkeit (mS/cm)	4,92	5,20	3,28	50
Glastemperaturen (nach der				
DSC-Methode) (°C)	-38,5/45,5	-31,0/45,0	-	55

Polyisocyanat 1

1,0 Val eines Isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,5%, einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,8 und einer Viskosität von 3000 mPa · s (23°C) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,08 Val eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylen-oxidpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 versetzt und anschließend für 3 h auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgenisch vor. Der NCO-Gehalt beträgt 17,3%, der Gehalt an Ethylenoxideinheiten beträgt 11,3% und die Viskosität 3050 mPa · s (23°C).

Polyisocyanat 2 (freie Deutsche Patentanmeldung 198 22 891.0)

850 g (4,39 Val) eines Isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit

DE 198 58 732 A 1

5 einem NCO-Gehalt von 21.7%, einer mittleren NCO-Funktionalität von 3.5 (nach GPC), einem Gehalt an monomerem HDI von 0.1% und einer Viskosität von 3000 mPa · s (23°C) werden bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Röhren vorgelegt, innerhalb von 30 min mit 150 g (0.30 mol) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylen-
10 oxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500, entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 14.6 : 1, versetzt und anschließend bei dieser Temperatur weitergeführt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 2 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 17.2% gesunken ist. Durch Zugabe von 0.01 g Zink(II)-2-ethyl-1-hexanoat wird die Allophanatisierungsreaktion gestartet. Dabei steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 106°C an. Nach Abklingen der Exothermie, etwa 30 min nach Katalysatorzugabe, wird die Reaktion durch Zugabe von 0.01 g Benzoylchlorid abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es liegt ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch mit folgenden Kenn-
15 daten vor:
Festgehalt: 100%
NCO-Gehalt: 16,0%
NCO-Funktionalität: 4,0
15 Viskosität (23°C): 3200 mPa · s

Anwendungsbeispiele

Beispiele 1 und 2

20 Die in Tabelle 4 angegebenen Gewichtsteile der Polyoldispersionen A und B werden mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Wasser verdünnt und dann mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Polyisocyanat 1 intensiv vermisch (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH beträgt 1.4.

25 Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 100 bis 130 µm blasenfrei gespritzt und 1 h bei Raumtemperatur, 0,5 h bei 80°C und 16 h bei 60°C sowie 1 Tag im Normklima konditioniert. Die durchgeführten Zugversuche an freien Lackfilmen ermöglichen eine Vorhersage zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lackes auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils. Diese Aussage beruht auf folgenden Erfahrungen:
30 Die Schlagzähigkeit von Kunststoffen wird in der Regel durch eine Lackierung beeinträchtigt, weil ein Riß in der Lackierung aufgrund seiner Kerbwirkung einen Bruch im Kunststoffteil auslösen kann. Dies führt dazu, daß lackierte Kunststoffteile im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 53 443 eine geringere Arbeitsaufnahme aufweisen als unlackierte Kunststoffe. Insbesondere bei tiefen Temperaturen kann die rißauslösende Wirkung der Lackierung so weit gehen, daß ein zähes Bruchverhalten des Kunststoffes durch die Lackierung in ein sprödes Bruchverhalten mit geringer Arbeitsaufnahme umschlägt.

35 Ein dukiles Bruchverhalten im Zugversuch an freien Lackfilmen korreliert erfahrungsgemäß mit einer geringen Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung. Als Maßzahl für eine geringe Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen hat sich die Reißdehnung der freien Lackfilme bewährt. Je höher die Reißdehnung des freien Lackfilms ist, desto geringer ist die Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung.

40 Weiterhin wurden an freien Lackfilmen dynamisch-mechanische Zugversuche (DMA) zum Glasübergangsverhalten durchgeführt. Anhand der Maxima des Verlustmoduls U'' in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils zwei Glasübergänge und damit die Zweiphasigkeit der Lacke nachgewiesen.

An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 4) wurden erhalten:

45

50

55

60

65

DE 198 58 732 A 1

Tabelle 4

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten der Beispiele 1 und 2 (NCO : OH = 1,4)

	Beispiel 1	Beispiel 2	
Gew.-Teile Komponente A	234,7	-	5
Gew.-Teile Komponente B	-	234,7	10
Gew.-Teile Wasser	11	24	15
Gew.-Teile Polyisocyanat 1 (bei Filmschichtdicke [µm])	14,6	17,2	20
Pendelhärte (nach König) [s]	43/ (127)	46/ (103)	25
Filmtrübung ***	1	1	30
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-33°C/+42°C	-26°C/+39°C	35
Reißfestigkeit (RT) [MPa] (bei Filmschichtdicke [µm])	22,0/(135)	25,0/(116)	40
Reißdehnung (RT) [%]	27,8	35,0	45
Reißfestigkeit (0°C) [MPa]	30,1	35,6	50
Reißdehnung (0°C) [%]	15,4	17,4	55
Reißfestigkeit (-20°C) [MPa]	37,8	42,3	60
Reißdehnung (-20°C) [%]*	9,3	7,1	65
Teerfleckenbeständigkeit nach			70
1 h	1	0**	75
3 h	3	1	80
8 h	3	2	85
24 h	4	3	90

* eine einphasige Copolymerdispersion (gemäß EP-A 358 979) auf Acrylatbasis gehärtet mit einem allophanatisierten Polyisocyanat (gemäß EP-A 496 208 und EP-A 649 866) ergibt bei -20°C eine Reißdehnung von nur 3,4 % (Vergleichssystem 1)

** Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig
5 : nicht beständig

*** Benotungsskala: 0 : klar
5 : sehr trüb

Beispiele 3 und 4

Die in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Polydispersionen E und F werden wie in den Beispielen 1 und 2 mit den in der Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteilen Wasser und Polyisocyanat 1 intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH beträgt 1,4.

Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 80 bis 110 µmblasenfrei gespritzt und 1 h bei Raumtemperatur, 0,5 h bei 80°C und 16 h bei 60°C sowie 1 Tag im Normklima konditioniert. Die durchgeführten Zugversuche an freien Lackfilmen ermöglichen eine Vorhersage zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lacks auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils (Erklärung siehe bei Beispielen 1 und 2).

Weiterhin wurden an freien Lackfilmen dynamisch-mechanische Zugversuche (DMA) zum Glasübergangsverhalten durchgeführt. Anhand der Maxima des Verlustmoduls E' in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils zwei Glasübergänge und damit die Zweiphasigkeit der Lacke nachgewiesen.

An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 5) wurden erhalten:

15

Tabelle 5

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kennwerte der Beispiele 2 und 3 (NCO : OH = 1,4)

	Beispiel 3	Beispiel 4
Gew.-Teile Komponente E	100	-
Gew.-Teile Komponente F	-	100
Gew.-Teile Wasser	10,0	22,2
Gew.-Teile Polyisocyanat 1 (75 gew.-%ig in Methoxypropylacetat)	18,9	23,2
Pendelhärte (nach König) [s] (bei Filmschichtdicke [µm])	101 (95)	108 (85)
Filmtrübung *	2	1
Blasen im Film*	1	1
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-36°C/+42,4°C	-20,9°C/+48,6°C
Reißfestigkeit (-20°C) [N/mm ²]	53,6	56,3
Reißdehnung (-20°C) [%]	8,4	7,7
Teerfleckbeständigkeit** nach		
1 h	0	0
3 h	0	0
8 h	0-1	1
24 h	1	1

* Benotungsskala: 0 : sehr klar

5 : sehr trüb

** Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig

5 : nicht beständig

Patentansprüche

1. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, welches als Bindemittelkomponente a) ein Ppropipolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10000 mPa · s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des oben genannten Ppropipolymerisaten darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt. 5

2. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels nach Anspruch 1, welches als Bindemittelkomponente a) ein Ppropipolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10000 mPa.s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des oben genannten Ppropipolymerisaten darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt. 10

3. Verwendung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel gemäß Anspruch 1. 15

4. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Thermoplastphase a2) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Elastomerphase a1) die Schale dieses Polymerisats darstellen. 20

5. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Elastomerkomponente a1) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Thermoplastphase a2) die Schale dieses Polymerisats darstellen. 25

6. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen handelt. 30

7. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Ppropipolymerisat aus einer Elastomerphase a1) und einer Thermoplastphase a2) darstellt. 35

8. Elastomerphase a1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 8 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glastemperatur von höchstens 0°C aufweist. 40

9. Thermoplastphase a2) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 16 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtheutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 3 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glastemperatur von mindestens 0°C aufweist. 45

10. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem hydrophilierten Polyisocyanat besteht. 50

11. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilierung mit monofunktionellen Polyethern aus Ethylenoxid und/oder monofunktionellen Verbindungen mit Säuregruppen erfolgt. 55

- Leerseite -